

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Procedia
Engineeringwww.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Thermoelectric properties of Cu and Sb co-doped Ga-Te based semiconductor with wide band gap

Yulan Gao^{a,b}, Pengzhan Ying^a, Jiaolin Cui^{b*}, Shanliang Chen^a, Yiyun Li^{b,c}^aChina University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, 221116, China^bNingbo University of Technology, Ningbo, Zhejiang, 315016, China^cTaiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, 030024, China

Abstract

As a p-type semiconductor, Ga₂Te₅ has very low Seebeck coefficient and thermal conductivity. Cu, Sb co-doped Ga₂Te₅ based semiconductor was prepared by spark plasma sintering technique, and its band gap was measured decreasing from $\Delta E_g // = 1.77$ eV represented by intrinsic state to 1.50 eV. X-ray analysis reveals the material crystallizes in the main phase Ga₂Te₅, but with Ga₂Te₃ and Sb₂Te₃ minor phases precipitated. The Seebeck coefficient increases from 150 ($\mu\text{V/K}$) to 275 ($\mu\text{V/K}$) with temperature elevation, while the electrical conductivity decrease from 5.2×10^3 ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) to 2.4×10^3 ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), but still much higher than that of single crystal of Ga₂Te₅ reported at the corresponding temperature. The great improvement of electrical properties is closely related to the band gap narrowing, even though the impurity phases precipitated can influence the measured band gap value. The highest ZT value of 0.21 was obtained at 631 K for the Cu, Sb co-doped Ga₂Te₅ based semiconductor.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

Keywords: Cu and Sb co-doping; Ga₂Te₅ based semiconductor; Wide band gap; Thermoelectric properties

共掺杂 Cu、Sb 后宽带隙 Ga-Te 基半导体的热电性能

高榆岚^{a,b}, 应鹏展^a, 崔教林^{b*}, 陈善亮^a, 李奕沅^{b,c}^a中国矿业大学, 江苏 徐州 221116^b宁波工程学院, 浙江 宁波 315016^c太原理工大学, 太原 山西 030024

* Corresponding author. Tel.: +86-574-87085770; fax: +86-574-87081221.

E-mail address: cuijl@nbip.net.

摘要

Ga_2Te_5 是 P-型半导体, 本征 Ga_2Te_5 具有很低的 Seebeck 系数和热导率。本次工作利用放电等离子烧结技术制备了 Cu, Sb 共掺杂的 Ga_2Te_5 基半导体化合物。物相分析表明, 材料内部除主相 Ga_2Te_5 外, 还有少量的 Ga_2Te_3 和 Sb_2Te_3 相。材料的带隙宽度 E_g 值从本征态的 $\Delta E_g = 1.77 \text{ eV}$ 下降到 1.50 eV 。性能测试结果表明, 共掺杂 Cu、Sb 元素后, Seebeck 系数随温度从 $150 (\mu\text{V/K})$ 升高到 $275 (\mu\text{V/K})$, 而电导率则从 $5.2 \times 10^3 (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$ 下降到 $2.4 \times 10^3 (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$, 大约比单晶 Ga_2Te_5 提高了近 2~3 个数量级。虽然杂相的存在会影响带隙宽度 E_g 值, 但电学性能的极大改善与带隙宽度的下降密切相关。在 631 K 时, 共掺杂 Cu、Sb 后 Ga_2Te_5 半导体化合物的最大热电优值 (ZT) 达到 0.21。

关键词: 共掺杂 Cu、Sb; Ga_2Te_5 基半导体; 宽带隙; 热电性能

1. 引言

热电材料是一种能将热能和电能直接相互转换的功能材料, 由于在发电和制冷方面的潜在应用而受到越来越多的关注。热电材料的效率由无量纲优值 ZT 来表示, 其中 $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ (α 是 Seebeck 系数, σ 是电导率, κ 是热导率), T 是绝对温度。因此, 性能良好的热电材料应具有较高的 Seebeck 系数和电导率、较低的热导率, 即 ZT 值越大, 材料的热电性能越好。

Deiseroth 和 Amann [1] 曾研究过 M_2Te_5 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 的同质异形关系。Bullet [2] 也研究了 Re_2Te_5 , Ga_2Te_5 和 K_2SnTe_5 等半导体化合物的电子结构, 认为三种化合物的晶体结构相同, 即具有以一个 Te 原子为中心, 周围有四个 Te 原子包围的结构。

P. Böttcher 等[3]曾经把平面正方形 Te 结构单元定义为 Te_5^{n-} , Ga_2Te_5 是二元硫族化合物, 其中的 Te_5^{n-} 单元则具有三维空间结构, 如图 1 所示, Te(1)位于晶胞中心, 四个 Te (2)原子以平行四边形排列在其周围。四个 Te(2)原子呈四面体状, Ga 则位于这四面体中。

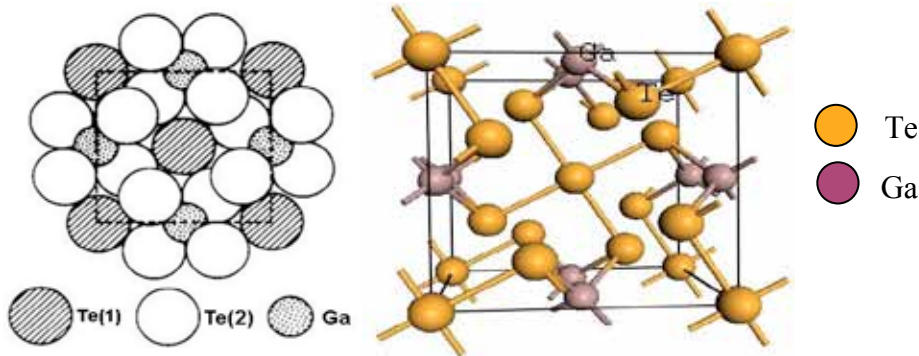


图 1. Ga_2Te_5 的晶体结构

Fig. 1. The crystal structure of Ga_2Te_5

Alapini 等[4]分析认为: Ga_2Te_5 是一种稳定的化合物, 其晶体结构具有 Pearson 特征, 空间群为 $I4/m$ [5]。Deiseroth 等 [1] 发现 Ga_2Te_5 在固态相中可形成形如 $\text{Te}[\text{GaTe}_{4/2}]_2$ ($a=792.9 \text{ pm}$, $b=792.9 \text{ pm}$, $c=685.5 \text{ pm}$) 的特殊链状结构[4,6], Ga-Te 的平均键长为 2.641 \AA , Te-Ga-Te 键角为 $125.7(1)^\circ$, 相比于理想的四面体 (键长为 4.465 \AA , 键角为 109.5°) 有较大的扭曲, 扭曲的结构可以看成是晶体的缺陷, 我们猜测通过掺杂可以改变原 Ga_2Te_5 的结构, 从而改变化合物的热电性能。

Nassary 等[7] 利用 Bridgman 技术制备了高品质 Ga_2Te_5 单晶, 发现在 Ga_2Te_5 层状半导体中电导率具有很大的各向异性, 带隙宽度 $\Delta E_{g\parallel}$ 和 $\Delta E_{g\perp}$ 分别是 1.77 eV 和 0.46 eV ($\Delta E_{g\parallel}$ 和 $\Delta E_{g\perp}$ 为平行和垂直于层状方向的带隙宽度), 170 K 到 511 K 之间的 Seebeck 系数在 100 ($\mu\text{V/K}$) 以下, 室温时 σ_{\parallel} 和 σ_{\perp} (σ_{\parallel} 和 σ_{\perp} 为平行和垂直于层状方向的电导率) 分别为 $5.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $1.3 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

根据 Ga-Te 两元合金相图及 X-射线衍射 (XRD) 分析, Ga-Te 存在着三种碲化镓合金, 即 Ga_2Te_3 、 Ga_2Te_5 和 GaTe 。与 Ga_2Te_3 进行比较, Ga_2Te_5 实际上是 Te 成比例过量的 Ga_2Te_3 化合物, 即 $\text{Ga}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$ [8], 因此 Ga_2Te_5 与层状结构的 Ga_2Te_3 有着类似的结构特征。而 Ga_2Te_3 属于 $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ 类化合物, 根据 Teraguchi 等[9]通过对各类半导体的化学键离子性和禁带宽度之间的关系研究, $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ 类化合物是一类对掺杂较易控制的半导体材料。掺杂对能带结构的影响较 Bi_2Te_3 基、 PbTe 基等传统热电材料敏感。因此从理论上, 掺杂对 Ga_2Te_5 也较敏感, 通过掺杂可以改变其能带结构, 从而改变材料的电学性能。

本次工作通过在 Ga_2Te_5 中共掺杂 Cu、Sb, 研究其掺杂后的带隙宽度及电学性能的变化、电学性能与带隙宽度的依赖关系, 及其掺杂对热电性能的影响。

2. 实验及测试方法

本次工作采用等摩尔分数的 Sb、Cu 分别替换 Ga、Te 两元素, 形成分子式 $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 。根据该分子式, 称量 Ga、Sb、Te、Cu 四种元素 (纯度达到 99.999% 以上), 封于真空石英管中, 在 1373 K 温度下熔炼 24 h, 熔炼过程中每隔 1 h 摇动真空管 30 s, 以确保混合物能够均匀反应。熔炼后缓慢冷却到 1073 K, 随后水冷。将铸锭研磨成粉末后, 以 350 r/min 的转速球磨 5 h。化合物粉末在室温下自然干燥后, 采用放电等离子烧结系统 (SPS-1030) 在真空环境下烧结, 烧结温度为 613 K, 烧结压强为 50 MPa。然后制成 15 mm × 3 mm × 2.5 mm 的样品用于电学性能的测试。

样品的密度根据 Archimede 法测量。材料的物相采用 X 射线衍射仪 (D8 Advance) 进行分析, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 靶 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 以 $4^\circ/\text{min}$ 的扫描速度在 $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 范围内记录衍射图谱。利用场发射扫描电镜 (S-4800, Hitachi, Japan) 对化合物内部的微观结构进行分析, 利用能谱仪 (EDS) 分析材料的成分, 分析精度达到 97% 以上。粉末样品的吸收系数通过紫外分光光度仪 (UV Spectrometer Lambda 950 型) 测试与记录。

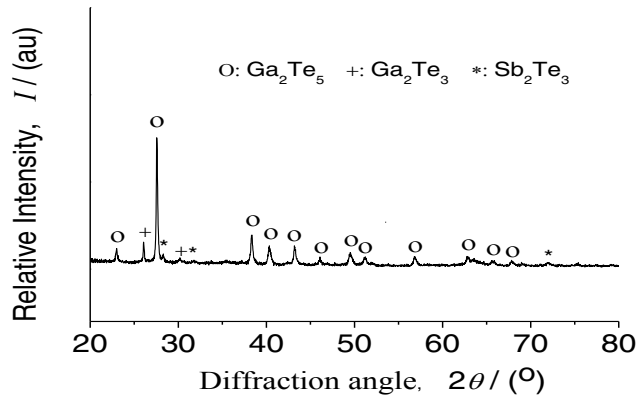
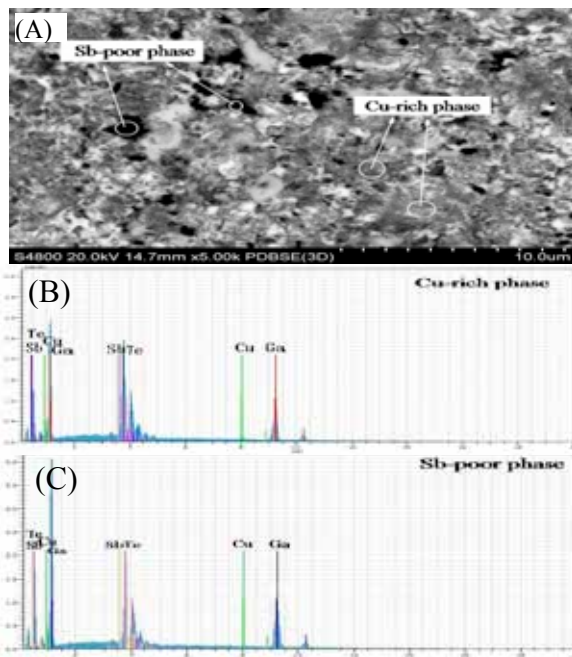
材料的 Seebeck 系数 (α) 和电导率 (σ) 采用热电性能综合测试仪 (ULVAC ZEM-2) 在氦气环境下测量, 热扩散系数采用激光热导仪 (TC-7000) 测试。根据实测的密度、热扩散系数及比热计算出材料的热导率。

3. 结果和分析

3.1. 结构分析

$\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 化合物粉末的衍射图谱如图 2 所示。衍射结果表明, 化合物的主要相是 Ga_2Te_5 (PDF:45-0954), 还有微量的 Ga_2Te_3 (PDF:35-1490) 和 Sb_2Te_3 (PDF:65-3678) 存在。在粉末中没有检测到含 Cu 相, 可能是含 Cu 相含量很少或者 Cu 原子已固溶到 Ga_2Te_5 晶格内部。

图 3 是 $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 样品的背散射图像, 可以看出该化合物的微观结构主要由三部分组成。对不同的区域进行能谱分析得出: 白色区域的平均组成是 $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.09}\text{Cu}_{0.01}\text{Te}_{2.45}$, 除了 Cu 含量较低外, 比较接近原配比; 灰色区域主要为富 Cu 区, Te 的含量较低, 其平均组成为 $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.08}\text{Cu}_{0.1}\text{Te}_{1.26}$, 黑色区域主要为贫 Sb 区, Te 的含量也较低, 其平均组成为 $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.046}\text{Cu}_{0.015}\text{Te}_{0.816}$ 。

图 2. Ga_2Te_5 基半导体的 XRD 衍射图谱Fig. 2. XRD diffraction pattern of Ga_2Te_5 based semiconductor图 3. $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 化合物的背散射图像和成分分析结果Fig. 3. Back-scattered electron image (A) and EDS results (B,C) of the bulk sample $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$

3.2. 热电性能

图 4 是 $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 的 Seebeck 系数 (α) 和电导率 (σ) 与温度的函数关系图。可以看出, 在测试温度范围内 α 值均为正值, 说明该材料为 p-型半导体。 $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 的 α 值随着温度的升高而增加, 由 318 K 时的 150 ($\mu\text{V/K}$) 升高到 631K 时的 275.3 ($\mu\text{V/K}$), 在对应温度

下远大于单晶的 α 值；而电导率则随着温度的升高而降低。 σ 值从 $5.2 \times 10^3 (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$ 下降到 $2.4 \times 10^3 (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$ 。与本征态的 Ga_2Te_3 单晶相比，提高了近2~3个数量级。

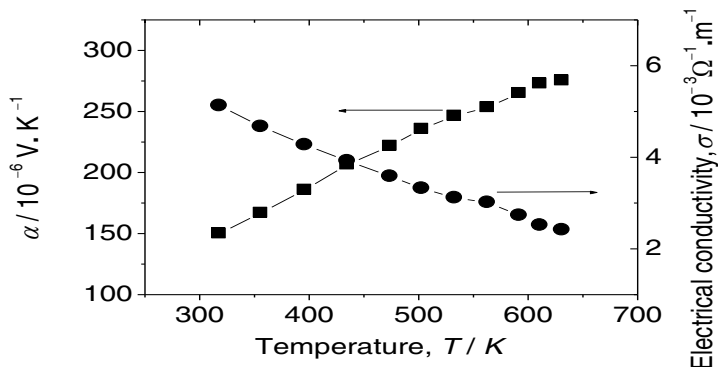


图 4. $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 的 Seebeck 系数(α)和电导率与温度的关系

Fig. 4. Seebeck coefficients and electrical conductivities as a function of temperature for the $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ sample

为了进一步分析材料电学性能变化的原因，我们测试了粉末样品的吸收系数。图 5 为样品的吸收系数 $(A\hbar\nu)^2$ 与能量 $\hbar\nu$ 的关系曲线图。通过对吸收边外延，在 $(A\hbar\nu)^2=0$ 的截距上获得其禁带宽度 $E_g=1.50$ eV。从 E_g 数值来看，该化合物属于宽带隙半导体材料，尽管该带隙宽度 E_g 值会受到材料内部少量 Ga_2Te_3 和 Sb_2Te_3 杂相的影响。从 ΔE_g 数值来看，掺杂后带隙宽度从本征态的 $\Delta E_{g\parallel}=1.77$ eV 下降到 1.50 eV，说明与平行于层面方向的 $\Delta E_{g\parallel}$ 相比，掺杂后获得的带隙宽度得到了较大幅度的下降。禁带宽度变窄后可以减小电子（空穴）从导带（价带）受热激发到价带（导带）的能量，从而大幅度提高材料的电导率。

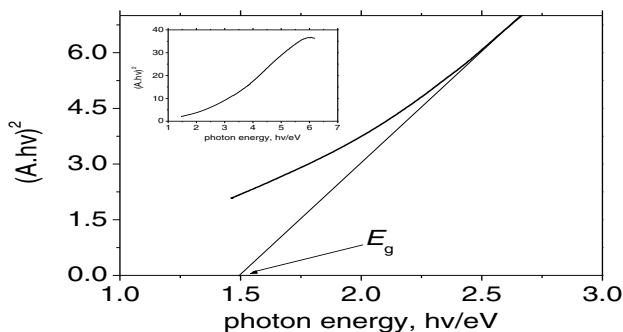


图 5. Ga_2Te_3 的 $(A\hbar\nu)^2$ 与光子能量 $\hbar\nu$ 的关系图

Fig. 5. The relationship between $(A\hbar\nu)^2$ and $\hbar\nu$ of Ga_2Te_3

图 6 是样品 $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 的热导率与温度的关系。随着温度的升高， $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 的总热导率 (κ) 下降，从 318 K 时的 0.65 ($\text{W/K}\cdot\text{m}$) 下降到 631 K 的 0.55 ($\text{W/K}\cdot\text{m}$)。半导体的热导率 (κ) 可以表示为： $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ (κ_e 为载流子热导率， κ_L 为晶格热导率)，而载流子热导率 (κ_e) 服从 Wiedemann-Franz 定律，即 $\kappa_e = L\sigma T$ (L 为洛伦兹常数，其值为 $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$)。由图可见，晶格热导率与总热导率有着相似的变化规律，且数值也基本接近，这主要是由于载流子热导率很小。因此晶格热导率 (κ_L) 对热传输起着决定性的作

用。

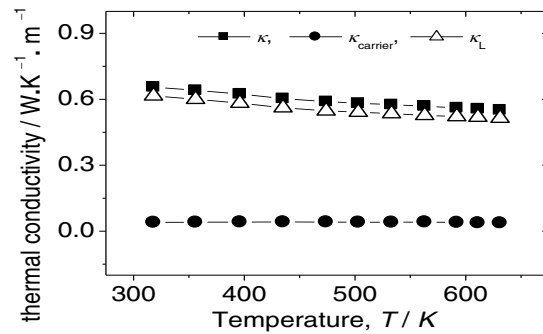


图 6. $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 的热导率与温度的关系

Fig. 6. Thermal conductivities as a function of temperature for the $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ sample

$\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 的 ZT 值与温度的关系如图 7 所示。 $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 化合物的 ZT 值在测试温度范围内单调增加, 在 631 K 时取得最大值 0.21。虽然该数值仍然低于目前较好的 Bi-Te 基或 Pb-Te 基热电性能, 但是共掺杂后电学性能得到了大幅度的改善对下面的进一步工作打下了极好的基础。

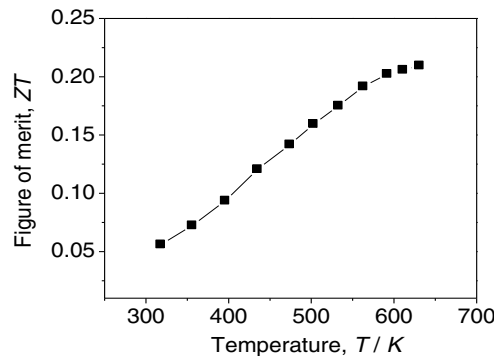


图 7. $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 的无量纲优值 (ZT) 与温度关系

Fig. 7. Dependence of dimensionless thermoelectric figure of merit ZT on temperature for the $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$

4. 结论

通过在 Ga-Te 基中共掺杂 Sb、Cu 两元素制备获得了 $\text{Ga}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_{2.95}$ 化合物。和单晶 Ga_2Te_3 的 ΔE_g 相比, 带隙宽度从 1.77 eV 下降到 1.50 eV, 降低了约 15%, 从而大幅度地提高了材料电导率, 大约提高了近 2~3 个数量级, 同时材料的 Seebeck 系数也得到了大幅度的提高。热导率从室温时的 0.65 (W/K·m) 下降到 631 K 时的 0.55 (W/K·m)。在 631 K 时, 最大热电优值 ZT 值达到 0.21。

致谢

本项目得到国家自然科学基金（50871056、51171084），国家 863 高科技计划项目（2009AA03Z322）以及浙江省自然科学基金（Y4100182），宁波市自然科学基金（2011A610093）的资助。

参考文献

- [1] Deiseroth HJ, Amann P, Thurn H, et al. Die pentatelluride M_2Te_5 ($M=Al, Ga, In$) polymorphie, strukturbeziehungen und homogenitätsbereiche *Z. Anorg. Allg. Chem* 1996;**622**:985–993.
- [2] Bullett DW. *Solid State Commun* 1984;**51**:1.
- [3] Böttcher P, Kretschmann UJ. Structure of Dirubidium Pentatelluride, Rb_2Te_5 . *Less-Common Met.* 1983;**95**:81.
- [4] Alapini F, Flahaut J, Guittard M. et al. *Solid State Chem* 1979;**28**:309.
- [5] Okamoto H., Subramanian PR., Kacprzak L. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1990.
- [6] Pouzol MJ, Jialumes S, Guittard M, et al. *Acta Crystallogr Sect. B* 1979;**35**:2848-2851.
- [7] Nassary MM, Gerges MK, Shaban H.T, et al. Some physical properties of Ga_2Te_5 single crystals. *Physica B* 2003;**337**:130-137.
- [8] Guymont M, Tomas A, Guittard M, *Philos. Mag. A* 1992;**66**:133–139.
- [9] Teraguchi N, Kato F, Konagai M, Takahashi K. Growth and Characterization of Ga_2Te_3 Films by Metalorganic Molecular Beam Epitaxy. *Elect. Mater* 1991;**20**:247.